

Савиновских Андрей Викторович

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛАСТИКОВ ИЗ ДРЕВЕСНЫХ И РАСТИТЕЛЬНЫХ
ОТХОДОВ В ЗАКРЫТЫХ ПРЕСС-ФОРМАХ

05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы
дерева; химия древесины

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Екатеринбург

2015

Работа выполнена на кафедре технологии целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор Бурындин Виктор Гаврилович,

Официальные оппоненты: Попов Виктор Михайлович – доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», кафедра электротехники, теплотехники и гидравлики.

Сафин Руслан Рушанович – доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», заведующий кафедрой архитектуры и дизайна изделий из древесины

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный технологический университет», (Красноярск)

Защита состоится «24» марта 2016 года в 10:00 часов, на заседании диссертационного совета Д. 212.281.02 при ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет», 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, зал заседаний – аудитория 1-401.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет»,
<http://www.usfeu.ru/rus/nauka/dissertationnye-sovety.html>

Автореферат разослан «___» _____ 2016 г.

Учёный секретарь

диссертационного совета,

кандидат технических наук, доцент

Куцубина Нелли Валерьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Объемы производства продуктов переработки древесного и растительного сырья постоянно увеличиваются. При этом возрастает и количество различных отходов переработки древесины (опилки, стружка, лигнин) и сельскохозяйственных растений (солома и оболочка семян злаков).

Во многих странах существуют производства древесных композиционных материалов с использованием в качестве полимерной матрицы синтетических термореактивных и термопластичных органических и минеральных связующих, в качестве наполнителей – измельченных отходов растительного происхождения.

Известна возможность получения древесных композиционных материалов плоским горячим прессованием из отходов деревообработки без добавления синтетических связующих, которые получили название пьезотермопластики (ПТП), лигноуглеводные древесные пластики (ЛУДП). При этом отмечается, что исходные пресс-композиции обладают низкими показателями пластично-вязкостных свойств, а полученные композиты имеют невысокие показатели физико-механических свойств, особенно водостойкости. И это требует поиска новых способов активации лигнин-углеводного комплекса.

Таким образом, работы, направленные на применение древесных и растительных отходов без использования синтетических связующих с целью создания изделий, являются актуальными.

Работа выполнялась по заданию Минобрнауки РФ, проект № 2830 «Получение древесных пластиков из отходов биомассы дерева и сельскохозяйственных растений» на 2013-2016 гг.

Цель и задачи работы. Целью работы является получение пластиков из древесных (ДП-БС) и сельскохозяйственных отходов (РП-БС) без добавления синтетических связующих с высокими эксплуатационными свойствами.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- Исследовать процесс формирования ДП-БС и РП-БС на основе древесных (опилки сосны) и растительных (шелуха пшеницы) отходов.
- Изучить влияния химических модификаторов, а также технологических параметров (температура, влажность) на физико-механические свойства ДП-БС и РП-БС.
- Определить рациональные условия получения ДП-БС и РП-БС из древесных и растительных отходов.

- Установить влияние биоактивации пресс-сырья активным илом на физико-механические свойства ДП-БС.

Степень разработанности темы исследования. Анализ научно-технической и патентной литературы показал очень низкую степень разработанности вопросов, связанных с закономерностями формирования структуры и свойств древесного пластика без синтетического связующего.

Научная новизна

1. Методом ДСК установлены кинетические закономерности процесса формирования ДП-БС и РП-БС (энергия активации, предэкспоненциальный множитель, порядок реакции).
2. Установлено влияние химических модификаторов (пероксид водорода, уротропин, изометилтетрагидрофталевоый ангидрид, кавитационный лигнин, гидролизный лигнин) на скорость процесса формирования ДП-БС и РП-БС.
3. Получены кинетические закономерности получения ДП-БС с использованием биоактивированных древесных отходов.

Теоретическая значимость работы заключается в установлении закономерностей влияния ряда модификаторов и влажности пресс-сырья из древесных и сельскохозяйственных отходов на физико-механические свойства ДП-БС и РП-БС.

Практическая значимость работы состоит в использовании отходов возобновляемого сырья и экспериментальном доказательстве возможности получения ДП-БС и РП-БС с повышенными физико-механическими свойствами. Предложена рецептура получения ДП-БС и РП-БС. Изделия из ДП-БС обладают низкой эмиссией формальдегида.

Методология и методы исследования. В работе использовались традиционная методология научных исследований и современные методы исследования (дифференциальная сканирующая калориметрия, ИК Фурье-спектроскопия, ПМР ^1H).

На защиту выносятся

Результаты исследования термокинетики образования ДП-БС, РП-БС и влияния модификаторов и влажности на данный процесс.

Закономерности формирования свойств ДП-БС и РП-БС в закрытых пресс-формах под воздействием температуры, влажности пресс-сырья и его химической модификации.

Степень достоверности результатов исследований обеспечена многократным повторением экспериментов, применением методов статистической обработки полученных результатов измерений.

Апробация работы. Результаты работы доложены и обсуждены на VIII международной научно-технической конференции «Научное творчество молодежи – лесному комплексу» (Екатеринбург, 2012), IX международной научно-технической конференции «Научное творчество молодежи – лесному комплексу» (Екатеринбург, 2013), Международная конференция «Композиционные материалы на древесных и других наполнителях» (г.Мытищи, 2014).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 12 статей, в том числе 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК.

Объём работы

Диссертация изложена на 107 страницах машинописного текста, содержит 40 таблиц и 51 рисунков. Работа состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы, включающего 91 ссылки на отечественные и зарубежные работы.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, приведены цель и научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе рассмотрены литературные данные по основным направлениям рационального использования отходов деревообработки, лесозаготовительной, гидролизной и сельскохозяйственной промышленности. Приведены классификация, виды и свойства древесного пластика.

Анализ литературных данных показывает целесообразность изготовления ДП-БС и продолжения всестороннего исследования этих пластиков.

Во второй главе изложены методики исследования древесных пластиков (определения прочности при изгибе, твердости, водопоглощения и разбухания), характеристика химических реактивов, химический состав использованного древесного и растительного сырья.

В третьей главе приводятся результаты исследования получения ДП-БС с использованием древесных отходов (сосновые опилки) с различной влажностью и при различной температуре. В качестве модификаторов использовались: уротропин, пероксид водорода, изометилтетрагид-рофталевый ангидрид (ИМТГФА), кавитационный (КЛ) или гидролизный лигнин (ГЛ).

С целью изучения процесса образования ДП-БС изучена формальная кинетика процесса методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в закрытых тиглях.

Как показали исследования, процесс протекает в две стадии (рис.1): первая стадия - эндотермические процессы связанные с гидролизом лигнин-углеводного комплекса ($T_1 \approx (200-220)^\circ\text{C}$); вторая стадия - экзотермические

процессы, протекающие при образовании ДП-БС за счет образовавшихся функциональных групп на первой стадии ($T_{2\max} \approx 325^{\circ}\text{C}$).

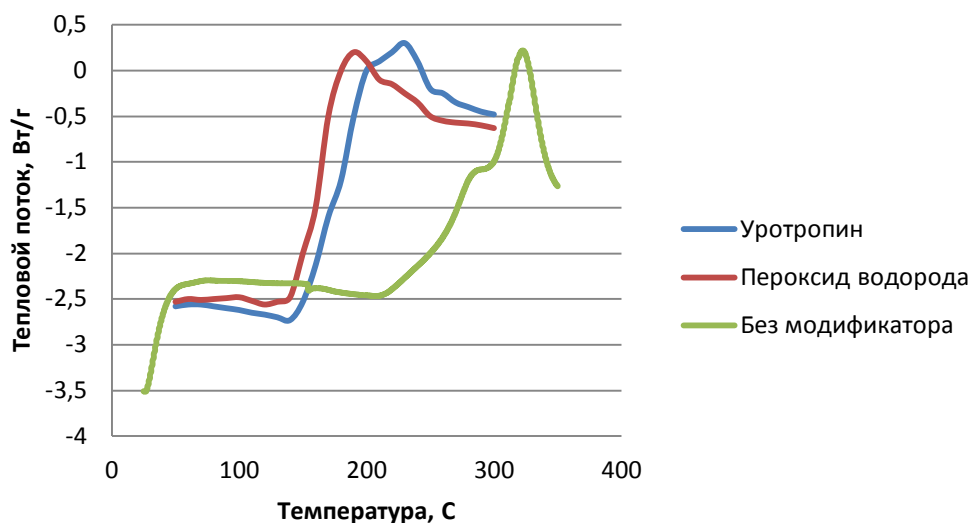


Рис. 1- Зависимость $w=f(T)$ для отходов деревообработки (сосна, влажность – 12%, модификаторы – пероксид водорода, уротропин) в закрытых тиглях при скорости нагрева 20 К/мин

Для древесных отходов с модифицирующими добавками (пероксид водорода, уротропин, ИМТГФА) максимумы пиков на кривых ДСК сдвигаются влево, что указывает на то, что данные соединения выступают в качестве катализаторов вышеуказанных процессов ($T_1 \approx 90 - 120^{\circ}\text{C}$, $T_2 \approx 180 - 220^{\circ}\text{C}$), ускоряя процесс гидролиза полисахаридов древесины, а также лигнин-углеводного комплекса.

Таблица 1 - Кинетические параметры процесса образования ДП-БС

№ п/п	Показатель	Влажность пресс-материала, %		Модификатор (влажность пресс-материала – 12 %)	
		8	12	уротропин, 4 % масс.	пероксид водорода, 1,8 %
Первая стадия процесса					
1	Предэкспоненциальный множитель $\lg A_1, \text{с}^{-1}$	6,1	11.2	4,4	7,9
2	Эффективная энергия активации $E_1, \text{кДж/моль}$	66,7	147,2	53,3	72,1
Вторая стадия процесса					
4	Предэкспоненциальный множитель $\lg A_2, \text{с}^{-1}$	9,8	2.4	3,7	3,8
5	Эффективная энергия активации $E_2, \text{кДж/моль}$	111,2	115	61,7	58,2
6	Порядок реакции, n	0,94	0.9	1,08	0,74
7	Коэффициент корреляции процессов, r	0,91	0,97	0,94	0,97

Из табл.1 видно, что на первой стадии с увеличением влажности пресс-сырья увеличивается эффективная энергия активации (с 66,7 до 147,2 кДж/моль), что свидетельствует о большей степени гидролитической деструкции древесины. Применение модификаторов приводит к уменьшению эффективной энергии активации, что указывает на их каталитическое действие.

Применение модификаторов приводит к снижению эффективной энергии активации и на второй стадии процесса. Анализ кинетических уравнений показал, что наилучшей моделью на первой стадии процесса является реакция n-порядка, на второй стадии – n-порядка с автоускорением: $A \rightarrow 1 \rightarrow B \rightarrow 2 \rightarrow C$.

С использованием кинетических параметров процесса, были рассчитаны t_{50} и t_{90} (время, необходимое для достижения степени превращения 50 и 90 %) для немодифицированного и модифицированного пресс-сырья (табл.2).
Таблица 2 – Значения времени достижения 50%-ной и 90%-ной степени превращения при различных температурах

№ п/п		Пресс-сырье с влажностью 8%			Пресс-сырье с влажностью 12% (модификатор 1,8% H ₂ O ₂ , %)			Пресс-сырье с влажно- стью 12% (модифика- тор 4 % C ₆ H ₁₂ N ₄ , %)		
	Первая стадия процесса									
	Температура, °C	90	120	150	90	120	150	90	120	150
1	t ₅₀ , мин	6,8	2,2	0,9	4,2	0,3	0,1	-	3,9	1,2
2	t ₉₀ , мин	-	6,9	2,7	-	6,3	0,7	-	-	2,9
	Вторая стадия процесса									
	Температура, °C	170	180	190	170	180	190	170	180	190
3	t ₅₀ , мин	14	7,2	3,2	5,6	3,8	2,8	9,4	6,6	4,7
4	t ₉₀ , мин	-	16	8,7	9,6	6,7	4,9	-	11,3	7,9

Использование пероксида водорода приводит к ускорению процесса на первой стадии более чем в 4 раза по сравнению с модификацией пресс-сырья уротропином. Аналогичная закономерность наблюдается и на второй стадии процесса.

По суммарному времени формирования ДП-БС активность пресс-сырья можно расположить в следующий ряд: (немодифицированное пресс-сырье) > (пресс-сырье, модифицированное уротропином) > (пресс-сырье, модифицированное пероксида водорода).

Также были определены кинетические параметры процесса образования ДП-БС при использовании смеси модификаторов (табл.3).

Таблица 3 - Кинетические параметры процесса образования ДП-БС

№ п/п	Показатель	Состав пресс-сырья		
		ГЛ - 3% ИМТГФА-4% Влажность - 6%	ГЛ - 68% ИМТГФА-2,5% Влажность- 17,9%	ИМТГФА- 4% Влажность- 12%
Первая стадия процесса				
1	Предэкспоненциальный множитель $\lg A_1, \text{с}^{-1}$	8,25	12,1	11,89
2	Эффективная энергия активации $E_1, \text{кДж/моль}$	115,2	160,8	140
Вторая стадия процесса				
3	Предэкспоненциальный множитель $\lg A_2, \text{с}^{-1}$	9,1	11,7	6
4	Эффективная энергия активации $E_2, \text{кДж/моль}$	87,9	112,6	82,0
5	Порядок реакции, n	1,95	1,80	1,9
6	Коэффициент корреляции, r^2	0,96	0,91	0,90

Установлено, что введение большого количества ГЛ в пресс-сырье приводит к увеличению эффективной энергии активации как на первой, так и на второй стадии процесса. Это свидетельствует о его невысокой химической активности. Например, введение 68 мас. % ГЛ повышает энергию активации в 1,4 раза по сравнению с пресс-композицией, содержащей ИМТГФА.

С целью установления влияния влажности и содержания количества модификатора в пресс-сырье на технологические и эксплуатационные свойства ДП-БС было проведено математическое планирование эксперимента.

Согласно предварительно проведенным исследованиям и результатам ДСК выбраны следующие факторы: содержание лигнина Z_1 (3-77) % мас., температура прессования Z_2 (165-190) °С, содержание ангидрида Z_3 (1-7) % и влажность пресс-сырья Z_4 (8-18) %.

Исходя из выбранных факторов и интервалов их варьирования, составлена матрица планирования Бокса-Уилсона типа 2^{4-1} (см. табл. 4), в натуральных и кодированных значениях.

Таблица 4 – Матрица планирования Бокса-Уилсона

№ п/п	X_1	X_2	X_3	X_4	$Z_1(\%)$	$Z_2(^{\circ}\text{C})$	$Z_3(\%)$	$Z_4(\%)$
1	+	+	+	+	65,0	190	6,0	16,0
2	-	+	+	-	15,0	190	6,0	8,0
3	+	-	+	-	65,0	170	6,0	8,0
4	-	-	+	+	15,0	170	6,0	16,0
5	+	+	-	-	65,0	190	2,0	8,0
6	-	+	-	+	15,0	190	2,0	16,0
7	+	-	-	+	65,0	170	2,0	16,0
8	-	-	-	-	15,0	170	2,0	8,0

Окончание табл. 4

9	$-\alpha$	0	0	0	3,0	180	4,0	12,0
10	$+\alpha$	0	0	0	77,0	180	4,0	12,0
11	0	$-\alpha$	0	0	40,0	165	4,0	12,0
12	0	$+\alpha$	0	0	40,0	195	4,0	12,0
13	0	0	$-\alpha$	0	40,0	180	1,1	12,0
14	0	0	$+\alpha$	0	40,0	180	6,9	12,0
15	0	0	0	$-\alpha$	40,0	180	4,0	6,1
16	0	0	0	$+\alpha$	40,0	180	4,0	17,9
17	0	0	0	0	40,0	180	4,0	12,0
18	0	0	0	0	40,0	180	4,0	12,0
Прин0 =2, $\alpha^2=2,164$ $\alpha=\sqrt{2,164}=1,47$ $+\alpha=1,47$ $-\alpha=-1,47$.								

Методом плоского горячего прессования в закрытых пресс-формах были изготовлены 54 диска с диаметром 90 мм.

За выходные параметры взяты: плотность (Р, кг/см³), прочность при изгибе (П, МПа), твердость (Т, МПа), водопоглощение (В, %), разбухание (L, %), ударная вязкость (А, кДж/м²). Результаты приведены в табл.5.

Таблица 5 – Физико-механические свойства ДП-БС, изготовленные согласно плану Бокса-Уилсона

№ п/п	Y(P)	Y(П)	Y(T)	Y(B)	Y(L)	Y(A)
1	1068,0	5,2	61,0	31,0	1,0	3,9
2	1162,0	10,0	87,0	48,0	3,0	5,6
3	1133,0	9,0	62,0	46,0	4,0	4,5
4	1099,0	7,3	65,0	55,0	4,0	4,1
5	1096,0	7,1	53,0	45,0	3,0	4,1
6	1023,0	4,7	42,0	42,0	2,0	5,0
7	1108,0	5,3	36,0	41,0	3,0	4,3
8	1084,0	8,2	86,0	80,0	5,0	5,3
9	1064,0	9,2	31,0	54,0	4,0	3,9
10	1035,0	8,7	34,0	38,0	3,0	1,5
11	1104,0	15,3	40,0	52,0	4,0	1,5
12	1073,0	10,1	28,0	35,0	2,0	1,4
13	1140,0	9,6	37,0	45,0	3,0	1,5
14	998,0	10,4	50,0	44,0	3,0	1,5
15	1099,0	13,4	48,0	46,0	3,0	1,6
16	1109,0	9,1	26,0	40,0	2,0	1,3
17	1099,0	8,5	40,0	39,0	2,0	1,4
18	1084,0	8,3	31,0	44,0	3,0	1,5

Найдены уравнения регрессий в виде полинома второй степени для каждого свойства ДП-БС с оценкой их достоверности, которые представлены в табл. 6.

Для определения рациональных условий получения ДП-БС проведена оптимизация с использованием “MicrosoftExcel”, приложение «Поиск решения». Поиск решения осуществлялся применением нелинейных задач методом обобщенного понижающего градиента.

Таблица 6 - Уравнения регрессий физико-механических свойств для значимых факторов с оценкой их достоверности

№ п/п	Показатели свойств	Уравнения регрессий с оценкой их достоверности
1	Y(Π) - прочность при изгибе, МПа	$y=85,865-0,726*Z_2-0,002*Z_1^2+0,001*Z_2^2-0,281*Z_3^2-0,034*Z_4^2+0,001*Z_1*Z_2-0,01*Z_1*Z_3-0,003*Z_1*Z_4+0,02*Z_2*Z_3+0,004*Z_2*Z_4-0,065*Z_3*Z_4$ $1-\alpha=0,6476$
2	Y(T) - твердость, МПа	$y=2094,682-22,708*Z_2+0,01*Z_1^2+0,07*Z_2^2+2,867*Z_3^2+0,528*Z_4^2-0,014*Z_1*Z_2+0,119*Z_1*Z_3+0,096*Z_1*Z_4-0,202*Z_2*Z_3-0,127*Z_2*Z_4+Z_3*Z_4$ $1-\alpha=0,8406$
3	Y(Eс) - модуль упругости, МПа	$y=11008,86-104,517*Z_2+0,048*Z_1^2+0,343*Z_2^2+10,09*Z_3^2+3,066*Z_4^2-0,065*Z_1*Z_2+1,256*Z_1*Z_3+0,445*Z_1*Z_4-0,955*Z_2*Z_3-1,011*Z_2*Z_4+11,0388*Z_3*Z_4$ $1-\alpha=0,5844$
4	Y(B) - водопоглощение, %	$y=579,66-5,164*Z_2+0,004*Z_1^2+0,015*Z_2^2+0,508*Z_3^2+0,083*Z_4^2-0,006*Z_1*Z_2+0,058*Z_1*Z_3+0,033*Z_1*Z_4-0,092*Z_2*Z_3-0,041*Z_2*Z_4+0,749*Z_3*Z_4$ $1-\alpha=0,9731$
5	Y(L) - разбухание, %	$y=59,351-0,536*Z_2+0,0005*Z_1^2+0,001*Z_2^2+0,033*Z_3^2-0,006*Z_4^2-0,0002*Z_1*Z_2-0,002*Z_1*Z_3-0,0007*Z_1*Z_4-0,002*Z_2*Z_3-0,0002684*Z_2*Z_4+0,023*Z_3*Z_4$ $1-\alpha=0,9725$

В качестве целевых функций использовались уравнения твердости или водопоглощения (см. табл. 6). Кроме того, были введены ограничения как по диапазону изменения изучаемых факторов, так и по другим физико-механическим свойствам пластика. Результаты расчета приведены в табл.7.

Таблица 7 – Рациональные значения факторов при получении ДП-БС

Факторы	Целевая функция	
	Твердость	Водопоглощение
$Z_1, \%$	3	68
Z_2, C^0	180	195
$Z_3, \%$	4	2
$Z_4, \%$	6	17

Проведенные расчеты показали, что для изготовления ДП-БС с заданными свойствами требуется различная рецептура (табл. 7) пресс-сырья и условия их получения. При найденных рациональных значениях были изготовлены образцы и определены их физико-механические свойства (табл. 8).

Таблица 8 - Физико-механические свойства ДП-БС при рациональных значениях (А: целевая функция – твердость; Б: целевая функция – водопоглощение)

Показатели свойств	А Расчётные значения	А Эксперимент. значения	Б Расчётные значения	Б Эксперимент. значения
Прочность при изгибе, МПа	14	12	-	9.2
Модуль упругости, Па	2066	2154	2123	1402
Твердость, МПа	99	46	40	20
Водопоглощение, %	74	59	18	34
Разбухание, %	4,0	5,0	0,5	1,0

На основании адекватных уравнений регрессии были построены графические зависимости поверхности (остальные факторы были зафиксированы на среднем уровне) (рис. 2, 3).

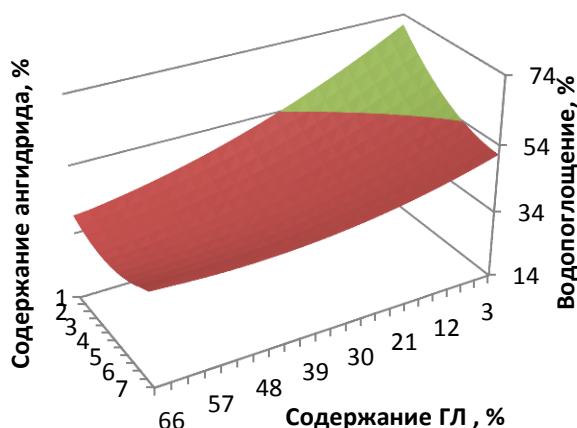


Рисунок 2 - Зависимость водопоглощения от расхода лигнина и исходной влажности пресс-сырья (температура прессования – 180⁰С, количество ИМТГФА - 4%)

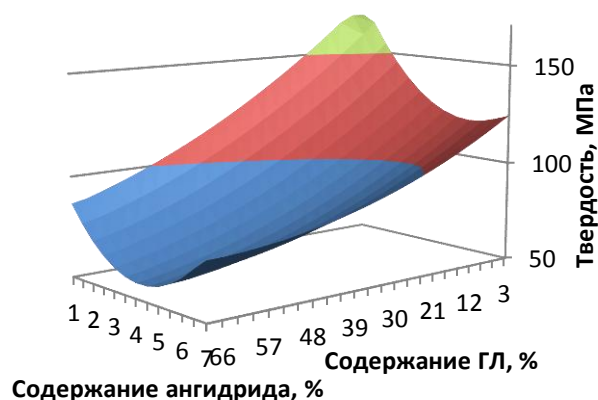


Рисунок 3 - Зависимость твердости от расхода лигнина и исходной влажности пресс-сырья (температура прессования – 180⁰С, ИМТГФА – 4%)

Анализ графических зависимостей показывает:

- увеличение содержания гидролизного лигнина в пресс-сырье уменьшает водопоглощение. По нашему мнению, это связано с тем что ГЛ, являясь ароматическим полимером увеличивает гидрофобность ДП-БС;
- введение ИМТГФА приводит к частичной этерификации целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина древесины и придает ДП-БС эластические свойства;
- прочность при изгибе достигает максимальных значений при 30%-ном содержании гидролизного лигнина и 3,5%-ном ангидрида.

Таким образом, физико-механические свойства ДП-БС зависят от рецептуры и условий его получения.

В четвертой главе приводятся результаты исследования по получению РП-БС из сельскохозяйственных отходов (шелуха пшеницы) с различной влажностью и температурой прессования при использовании в качестве модификаторов ГЛ и пероксида водорода.

По своему химическому составу растительные отходы отличаются от древесных отходов и составляют (% масс.): целлюлоза - 48,7; лигнин - 21,4; гемицеллюлозы - 23,2; экстрактивные вещества - 2,6; зольность - 4,1, т.е. имеют повышенное содержание экстрактивных веществ и зольности, а также меньшее содержание лигнина. Кроме того, лигнины отличаются по химическому строению: для хвойной породы (сосна) основной структурной единицей является гваяцилфенилпропановая структура, для растительного сырья – гидроксифенилпропановая структура.

Первоначально были изучены закономерности процесса получения РП-БС на основе шелухи пшеницы (табл.9) с использованием метода ДСК.

Таблица 9 - Кинетические параметры процесса образования РП-БС

№ п/п	Показатель	Состав пресс-сырья		
		Влажность 12%	Влажность- 12% ГЛ - 3% Пероксид водо- рода–0,06%	Влажность– 12% ГЛ - 35% Пероксид водо- рода- 5%
Первая стадия процесса				
1	Предэкспоненциальный множитель $\lg A_1, \text{с}^{-1}$	6,3	7,5	4,7
2	Эффективная энергия активации $E_1, \text{кДж/моль}$	89,5	100,8	88,1
Вторая стадия процесса				
3	Предэкспоненциальный множитель $\lg A_2, \text{с}^{-1}$	6,8	4,87	-
4	Эффективная энергия активации $E_2, \text{кДж/моль}$	102,4	83,1	-
5	Порядок реакции, n	1,15	1,16	-
6	Коэффициент корреляции, r^2	0,99	0,97	-

С целью определения рациональных значений был применен план Бокса-Уилсона типа 2^{4-1} . В качестве независимых факторов были использованы (% мас.): содержание лигнина Z_1 (3-77 %), температура горячего прессования Z_2 (165-195 °C), количество пероксида водорода Z_3 (0-6%), влажность пресс-композиции Z_4 (6-18 %). Методом плоского горячего прессования в закрытых пресс-формах были изготовлены 54 диска диаметром 90 мм и определены их физико-механические свойства (табл. 10).

Таблица 10– Физико-механические свойства РП-БС
на основе шелухи пшеницы

№ опыта	Y(P)	Y(Eи)	Y(П)	Y(T)	Y(B)	Y(L)	Y(A)
1	1034	1574,5	5,2	17	50	2	1,269
2	1008	1240,8	5,4	21	97	4	4,059
3	1082	1979,6	10,2	47	98	6	1,478
4	1070	1594,4	8,1	24	102	4	1,537
5	1000	1374,2	6,1	34	72	4	1,285
6	992	1263,8	6,3	17	83	5	1,165
7	1070	1586,4	7,9	43	89	5	1,365
8	1096	2074,6	11,1	44	115	8	1,649
9	1012	1118,1	5	20	122	6	2,255
10	1046	1535,6	5,5	28	62	3	1,321
11	1094	1814,8	6,4	33	89	5	3,569
12	994	1780,4	7,2	19	55	2	2,116
13	1039	1778,6	7,2	24	81	4	2,745
14	1047	1925,2	8,3	27	70	4	2,636
15	1058	1917,6	9,8	32	76	5	3,062
16	1027	887,0	2,9	18	61	4	2,665
17	1027	1842,5	4,2	24	74	3	2,627
18	1091	1991,1	8,2	24	78	4	2,565

Рациональные значения изготовления РП-БС были получены с использованием приложения «Поиск решения» MicrosoftExcel, исходя из условий достижения максимальных показателей прочности или водостойкости. Для получения однозначного решения были сделаны дополнительные ограничения как по диапазону изменения факторов, так и по другим свойствам пластика. Результаты расчета приведены в табл.11.

В качестве целевых функций использовали:

Твёрдость, МПа (max):

$$y(T)=938,787-9,390*Z_2+0,002*Z_1^2+0,025*Z_2^2+0,573*Z_3^2+0,128*Z_4^2-0,001*Z_1*Z_2+0,027*Z_1*Z_3+0,008*Z_1*Z_4-0,024*Z_2*Z_3-0,024*Z_2*Z_4-0,099*Z_3*Z_4$$

Водопоглощение, % (min):

$$y(B)=800,848-6,620*Z_2+0,017*Z_1^2+0,016*Z_2^2+0,817*Z_3^2+0,001*Z_4^2-0,01*Z_1*Z_2-0,029*Z_1*Z_3-0,001*Z_1*Z_4-0,019*Z_2*Z_3-0,007*Z_2*Z_4-0,117*Z_3*Z_4$$

Таблица 11 – Рациональные значения факторов при получении РП-БС

Показатели	Целевая функция	
	Твердость	Водопоглощение
Z1, %	3,0	35,5
Z2, C ⁰	165	195
Z3, %	0,06	5,0
Z4, %	6,2	16,5

Как и в случае получения ДП-БС, физико-механические свойства РП-БС зависят от рецептуры и условий их получения (табл.11). Используя найденные рациональные значения, рассчитали свойства РП-БС и определили экспериментальные значения этих свойств (табл. 12, 13).

Таблица 12- Расчетные и экспериментальные значения физико-механических свойств РП-БС (целевая функция – твердость)

Показатели свойств	Расчётное значение	Экспериментальное значение
Прочность при изгибе, МПа	14	10
Модуль упругости, Па	2104	1915
Твердость, МПа	45	37

Таблица 13- Расчетные и экспериментальные значения физико-механических свойств РП-БС (целевая функция – водопоглощение)

Показатели свойств	Расчётное значение	Экспериментальное значение
Водопоглощение, %	49,1	57,0
Разбухание, %	1,1	1,0

Используя адекватные уравнения регрессии, были построены графические поверхности зависимостей (остальные факторы были зафиксированы на среднем уровне), представленные на рис. 4, 5.

Проведенные исследования показывают, что:

- увеличение содержания ГЛ уменьшает водопоглощение при получении РП-БС, как и в случае получения ДП-БС;
- повышение влажности исходного пресс-сырья уменьшает водопоглощение, так как увеличивается степень гидролиза лигнин-углеводного комплекса, поэтому в дальнейшем при формировании пластика он получается с более высокой степенью сшивки;
- увеличение содержания ГЛ в пресс-сырье уменьшает твердость РП-БС, так как лигнин является трудногидролизуемым полимером и это приводит к снижению содержания функциональных групп, участвующих при формировании пластика.

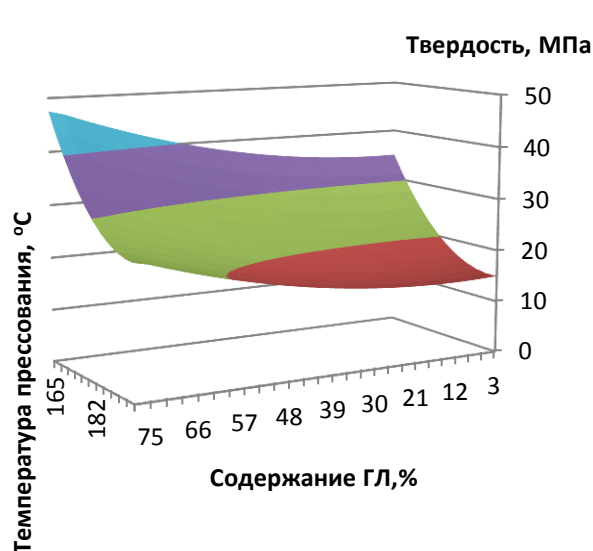


Рис. 4 – Зависимость твердости от расхода лигнина и температуры прессования (содержание пероксида водорода – 3% и влажность пресс-сырья 12%)

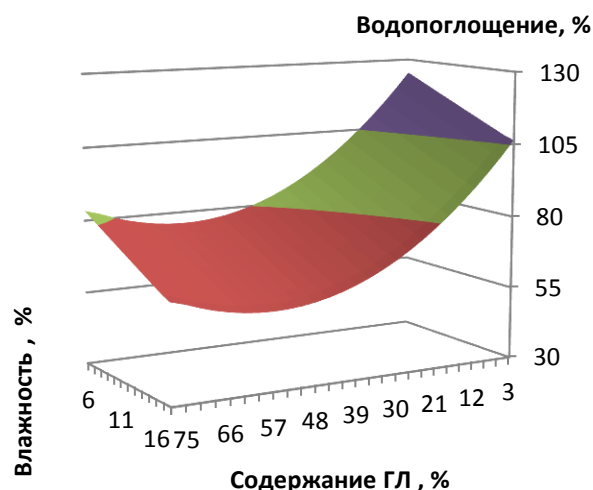


Рис. 5 – Зависимость водопоглощения от расхода лигнина и влажности пресс-композиции (температура прессования – 180⁰С, содержание пероксида водорода – 3%)

В пятой главе приведены результаты исследования физико-механических свойств ДП-БС с биоактивацией пресс-сырья активным илом, а также с использованием кавитационного лигнина.

Исследование процесса формирования ДП-БС(Аи) методом ДСК показало, что на кривых $w = f(T)$ имеется два экзотермических максимума. Это указывает на то, что процесс можно представить как две параллельные реакции, соответствующие для биоактивированного и неактивированного пресс-сырья, т.е. $A \rightarrow 1 \rightarrow B$ и $C \rightarrow 2 \rightarrow D$ (реакции 1 и 2 являются реакциями n-порядка). Результаты расчета приведены в табл.13.

Таблица 13 – Кинетические параметры получения ДП-БС(Аи) на основе биоактивированного пресс-сырья

Время биоактивации	$\log(A1)$	$E1,$	n_1	$\log(A2)$	$E2$	n_2
7 суток	8,41	114,4	0,71	9,5	148,0	0,95
14суток	6,30	92,4	0,57	9,1	136,0	0,83

Полученные результаты указывают, что с увеличением времени биоактивации снижается энергия активации как активированного, так и неактивированного пресс-сырья.

С целью нахождения рациональных значений получения ДП-БС(Аи) проведен двухуровневый пятифакторный регрессионный анализ.

В качестве независимых факторов были использованы: Z_1 - содержание кавитационного лигнина: 30÷50 % мас.; Z_2 - температура прессования: (170÷190)⁰С; Z_3 - расход активного ила: (10÷20) % (по а.с.в); Z_4 - продолжительность биоактивации: (4÷20) сут.; Z_5 - влажность пресс-сырья: (8÷16) %.

Результаты физико-механических свойств приведены в табл. 4.

Таблица 14 – Физико-механические свойства образцов ДП-БС(Аи)

№	Y(P)	Y(П)	Y(T)	Y(B)	Y(L)	Y(A)
1	1096	5,7	53	35	11	0,355
2	1183	4,9	38	36	13	0,459
3	1170	4,1	43	49	19	0,716
4	1078	5,4	36	47	18	0,398
5	1172	5,9	52	32	10	0,615
6	1205	6,7	78	52	28	0,769
7	1233	6,6	74	73	42	0,891
8	1130	4,7	58	48	25	0,709
9	1107	5,7	52	40	22	0,361
10	1195	5,5	66	39	32	0,450
11	1158	5,6	67	67	63	0,545
12	1082	5,8	42	52	37	0,386
13	1072	6,4	48	33	22	0,384
14	1148	5,8	46	31	29	0,446
15	1195	5,7	47	37	27	0,465
16	1060	5,6	31	44	31	0,366
17	1195	5,2	47	38	23	0,526
18	1234	5,2	51	43	27	0,508

Получены уравнения регрессии для значимых параметров факторов с оценкой их достоверности ($1-\alpha > 0,95$).

Используя адекватные уравнения регрессии, были построены графические поверхности зависимостей, представленные на рис.6-8.

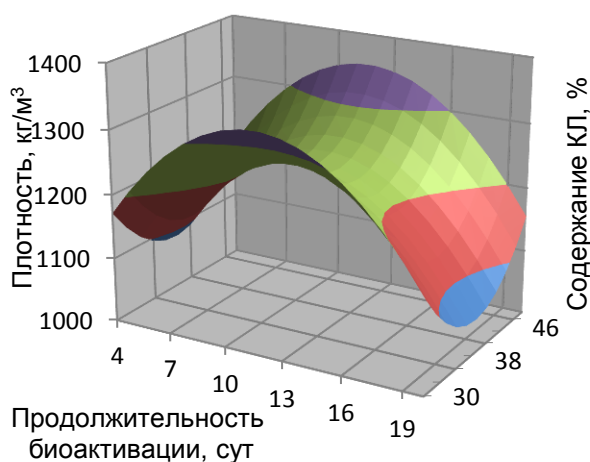


Рис. 6. Зависимость влияния продолжительности биоактивации и содержания кавитационного лигнина на плотность ДП-БС(Аи)

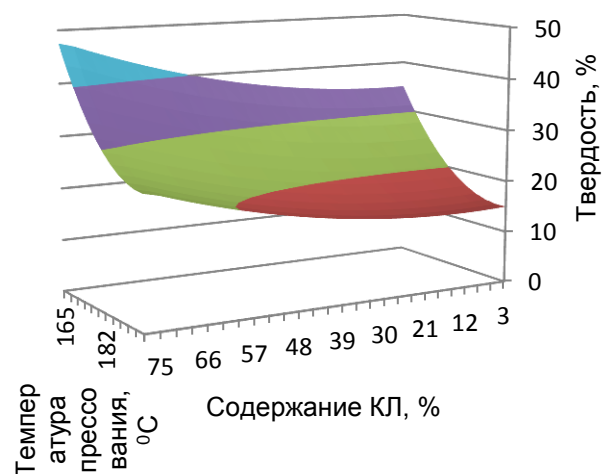


Рис. 7. Зависимость влияния содержания КЛ и температуры прессования на твердость ДП-БС(Аи)

Установлено:

-увеличение продолжительности активации пресс-сырья активным илом увеличивает плотность ДП-БС(Аи). Аналогично влияет и температура горячего прессования;

- прочность при изгибе биоактивированного ДП-БС(Аи) заметно увеличивается с увеличением температуры прессования. Увеличение влажности пресс-сырья незначительно увеличивает прочностные показатели.

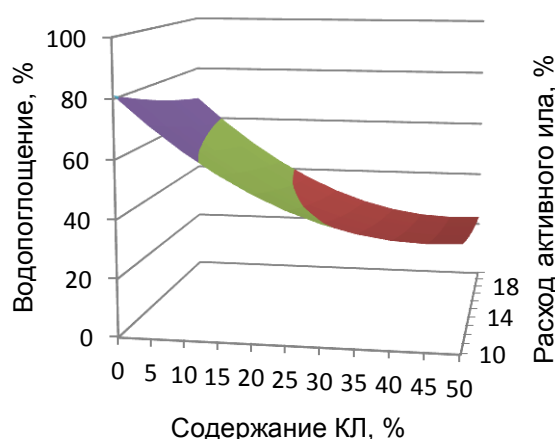


Рис. 8. Зависимость влияния температуры прессования и содержания кавитационного лигнина на водопоглощение ДП-БС(Аи)

Показатели водостойкости образцов ДП-БС(Аи) в существенной мере зависят от исходной влажности пресс-композиции и температуры прессования.

Путем решения системы уравнений найден рациональный режим -

горячего прессования для получения ДП-БС(Аи), исходя из условий минимального водопоглощения и разбухания и максимальной плотности, прочности при сжатии, твердости и модуля упругости при сжатии и изгибе. В качестве целевой функции использован: $y(\Pi) = 1,8648 - 0,00524 \cdot Z_4 - 0,00128 \cdot Z_1^2 - 5,2E-06 \cdot Z_2^2 + 0,002197 \cdot Z_3^2 + 0,006899 \cdot Z_4^2 + 0,008786 \cdot Z_5^2 + 0,000649 \cdot Z_1 \cdot Z_2 - 0,0017 \cdot Z_1 \cdot Z_3 - 0,01051 \cdot Z_4 \cdot Z_5$.

Результаты представлены в табл.15.

Таблица 15 – Рациональные режимы получения ДП-БС(Аи)

Параметры	Значение
Содержание ГЛ, %	37
Температура прессования, °С	190
Расход активного ила, %	13
Продолжительность активации, сут	14
Влажность пресс-сырья, %	10

Для подтверждения адекватности уравнений регрессий были получены образцы ДП-БС(Аи) при рациональных значениях изучаемых факторов и экспериментальные значения физико-механических свойств пластика сравнены с расчетными значениями (табл.16).

Таблица 16 – Физико-механические свойства ДП-БС(Аи), полученного при рациональных режимах биоактивации

Показатели	Расчётное значение	Экспериментальное значение
Прочность при изгибе, МПа	5,9	9,6
Твердость, МПа	64	59
Модуль упругости при изгибе, МПа	486,1	732,6
Водопоглощение, %	31	43
Разбухание, %	3	4

Приведенные результаты в таблице показывают, что полученный ДП-БС(Аи) из биактивированного пресс-сырья активным илом и кавитационным лигнином, подверженного продолжительной активации (14 суток), имеет наибольшие показатели по прочности при изгибе, твердости, модулю упругости при сжатии, водопоглощению и разбуханию.

В шестой главе представлен расчет производительности одношнекового экструдера, технологическая схема и оценка себестоимости готовой продукции по сырью. При производстве 50 т/год экономия по сырью составит 1,96 млн.руб.

Выводы

1. Изучена методом ДСК формальная кинетика процесса формирования ДП-БС и РП-БС. Процесс протекает в две стадии: термогидролитическая деградация лигнина углеводного комплекса (эндотермический процесс) и формирование пластика (экзотермический процесс). Первая стадия процесса - реакция n-порядка, вторая - реакция n-порядка с автоускорением.

2. Установлено, применение химических модификаторов (пероксида водорода, уротропин, ИМТГФА, ГЛ, КЛ) увеличивают скорость процесса, как первой стадий так и второй стадий и уменьшает температуру формирования ДП-БС и РП-БС.

3. С помощью математического планирования эксперимента (план Бокса-Уилсона) определены уравнения регрессии в виде полинома 2 – степени, с применением которых возможно получить ДП-БС и РП-БС с заданными физико-механическими свойствами.

4. Путем линейного программирования найденных уравнений регрессии определены рациональные значения факторов (влажность пресс-сырья, температура горячего прессования, содержание КЛ, ГЛ, пероксид водорода) для получения ДП-БС и РП-БС с повышенными водостойкостью и физико-механическими свойствами.

5. Изучено влияние биоактивированного древесного сырья активным илом. Установлено, методом ДСК, что при формировании ДП-БС(Аи) протекает два параллельных процесса: один соответствует биоактивированного пресс-сырья, а другой – неактивированному.

6. На основании физико-механических свойств и экономических расчётов для практического применения рекомендовано получение ДП-БС с модификатором пероксидом водорода 1,8 %. Предложена технология получения плитруса.

Основные положения диссертации опубликованы в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ:

1. Савиновских А.В., Артёмов А.В., Бурындин В.Г. Закономерности образования древесных пластиков без добавления связующих с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии // Вестник Казанского технологического университета, 2012. – Т. 15. - № 3. – С. 37-40.

2. Савиновских А.В., Бурындин В.Г., Стоянов О.В., Ахтямова С.С., Рудневская Ю.И. Влияние модификаторов на физико-механические свойства древесных пластиков без добавления связующих // Вестник Казанского технологического университета, 2014. – Т. 17. - № 13. – С. 225-228.

3. Савиновских А.В., Бурындин В.Г., Стоянов О.В., Ахтямова С.С., Масленникова Е.В. Закономерности образования растительных пластиков на основе шелухи пшеницы без добавления связующих // Вестник Казанского технологического университета, 2014. – Т. 17. - № 13. – С. 231-233.

4. Савиновских А.В., Хуснутдинова З.Ф., Артёмов А.В., Стоянов О.В., Бурындин В.Г. Исследование физико-механических свойств древесно-композиционных материалов без добавления связующих веществ, полученных на основе активированного пресс-сырья // Вестник Казанского технологического университета, 2014. – Т. 17. - № 17. – С. 130-133.

В статьях и материалах конференции:

5. Савиновских А.В. Изучение влияния активации пресс-сырья активированным лигнином на свойства древесного пластика без добавления связующего / А.В. Савиновских, А.А. Окулова, А.В. Артёмов, В.Г. Бурындин // Научное творчество молодежи - лесному комплексу России: матер. IX Всерос. науч.-техн. конф. - Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т. 2013. – Ч.2. – С. 115-117.

6. Грэдинару Д.О. Изучения влияния биоактивации пресс-сырья активным илом на свойства древесного пластика без добавления связующего / Д.О. Грэдинару, А.В. Савиновских, А.В. Артёмов, В.Г. Бурындин // Научное творчество молодежи - лесному комплексу России: матер. IX Всерос. науч.-техн. конф. - Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т. 2013. – Ч.2. – С. 122-125.

7. Кожевникова Е.В. Изучение возможности биоактивации активным илом пресс-сырья для получения древесного пластика без добавления связующего / Е.В. Кожевникова, Д.О. Грэдинару, А.В. Савиновских, А.В. Артёмов, В.Г. Бурындин // Научное творчество молодежи - лесному комплексу России: матер. IX Всерос. науч.-техн. - Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т. 2013. – Ч.2. – С. 127-129.

8. Грэдинару Д.О. Биоактивация древесного пресс-сырья активным илом для получения древесного пластика без добавления связующего / Д.О. Грэдинару, А.В. Савиновских, А.В. Артёмов, В.Г. Бурындин // Матер. IX

междунар. науч.-техн.конф. «Лесные технопарки- дорожная карта инновационного лесного комплекса: социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса». №1 (44). 2013. - С. 126-129.

9.Савиновских А.В., Артемов А.В., Бурындин В.Г. Изучение образования древесных пластиков без добавления связующих с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России: матер. VIII Всерос. науч.-техн. конф. Урал.гос. лесотехн. ун-т. – Екатеринбург, 2012. – Ч. 2. – 367 С.216 -218.

10. Хуснутдинова З.Ф. Исследование физико-механических свойств древесно-композиционных (без добавления связующих веществ) материалов, полученных на основе активированного пресс-сырья / З.Ф. Хуснутдинова, Д.О. Грэдинару, А.В. Савиновских, А.В. Артёмов, В.Г. Бурындин // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России: матер. X Всерос. науч.-техн. конф. – Екатеринбург: Урал.гос. лесотехн. ун-т, 2014. – Ч. 2. – 403 с. 240-242.

11. Хуснутдинова З.Ф. Влияние температуры и времени на эксплуатационные свойства древесного пластика без добавления связующего на основе активированного пресс-сырья / З.Ф. Хуснутдинова, Д.О. Грэдинару, А.В. Савиновских, А.В. Артёмов, В.Г. Бурындин // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России: матер. X Всерос. науч.-техн. конф. – Екатеринбург: Урал.гос. лесотехн. ун-т, 2014. – Ч. 2. – 403 с. 242-245.

12. Савиновских А.В., Бурындин В.Г. Артемов В.Г. Влияние влажности сосновой древесины на кинетические параметры получения и свойства древесных пластиков без добавления связующих. Формирования регионального кластера // Социально-экономические и экологические проблемы и перспективы лесного комплекса: матер. VIII междунар. науч.-техн. конф. Екатеринбург: Урал.гос. лесотехн. ун-т. -2011. 394 с. 156-159.

Подписано к печати 25.12.2015 г. Заказ № 377 Объем 1,16 п.л. Тираж 100 экз.

620100 г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37.

Уральский государственный лесотехнический университет

Отдел оперативной полиграфии УГЛТУ